

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-319593
(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.CI. G03F 7/038
H01L 21/027

(21)Application number : 09-131948 (71)Applicant : JSR CORP
(22)Date of filing : 22.05.1997 (72)Inventor : NISHIMURA ISAO
ENDO MASAYUKI

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to easily form a patternwise thin film superior in various characteristics, such as resistances to heat and solvents and transparency and low in dielectric constant, with high sensitivity by forming the composition comprising a fluorinated copolymer, an acid generator, a cross-linking compound, and an organic solvent for dissolving these components.

SOLUTION: This radiation sensitive resin composition comprises (A) (a-1) hexafluoropropylene, (a-2) an unsaturated carboxylic acid and/or its anhydride, and (a-3) the fluorinated copolymer made from (a-1) and (a-2) and an unsaturated monomer copolymerizable with (a-1) and (a-2), (B) the acid generator to be allowed to generate an acid by irradiation with radiation, (C) the organic solvent for dissolving the components of (A), (B), and (C). This constitution permits this composition to be developed in an aqueous alkaline solution and to have high sensitivity and to easily form a patternwise thin film superior in resistances to heat and solvents and high in transparency and low in a dielectric constant.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.07.2002
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number] 3650985
[Date of registration] 04.03.2005
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-319593

(43)公開日 平成10年(1998)12月4日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/038
H 0 1 L 21/027

識別記号
6 0 1

F I
G 0 3 F 7/038
H 0 1 L 21/30

6 0 1
5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-131948

(22)出願日 平成9年(1997)5月22日

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72)発明者 西村 功

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72)発明者 遠藤 昌之

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74)代理人 弁理士 大島 正孝

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 アルカリ性水溶液で現像でき、高解像度、高感度であり、しかも、耐熱性、耐溶剤性、透明性等の諸特性とともに、従来これらの特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A)、(a-1)ヘキサフルオロプロピレン、(a-2)不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物および(a-3)上記(a-1)成分および(a-2)成分と共に重合可能な不飽和化合物との含フッ素共重合、(B)、放射線の照射を受けて酸を発生する酸発生化合物、(C)、架橋性化合物並びに(D)、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分を溶解している有機溶媒からなることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)、(a-1)ヘキサフルオロプロピレン、(a-2)不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物および(a-3)上記(a-1)成分および(a-2)成分と共に重合可能な不飽和化合物との含フッ素共重合体、(B)、放射線の照射を受けて酸を発生する酸発生化合物、(C)、架橋性化合物並びに(D)、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分を溶解している有機溶媒からなることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、半導体集積回路、液晶ディスプレイ（以下、「LCD」という）用薄膜トランジスタ（以下、「TFT」という）回路などの回路製造用のマスクを作成するためのネガ型レジストとして、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜などの永久膜形成材料としても好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路（以下、「IC」という）の製造においては、高解像度を有するとともに高感度を有するレジストとして用いられる感放射線性樹脂組成物が求められている。

【0003】すなわち、ICの製造の際には、サブミクロン以下の高解像度が得られるレジストが要求されることがあるが、一般的には数 μm ～数十 μm オーダーの解像度が得られ、且つ特に大口径化されたシリコンウェハを用いてスループットを上げても高い歩留まりを示す高感度レジストが強く要望されている。

【0004】また、例えばICの製造の際のシリコンウェハのエッチング工程では、大量にバッチ処理が可能なウェットエッチング方式で行われることが多く、このため形成されるレジストパターンには、基板との密着性やエッチング液に侵されない耐薬品性が必要とされる。またイオンインプラ工程などが加わる場合には、高温加熱に耐えうる耐熱性が要求される。

【0005】そして、ネガ型レジストとしては、ポリヒドロキシチレンやノボラック樹脂をベースに、放射線を受けることにより酸を発生する酸発生化合物と、メチロールメラミン、アルコキシメラミン等の架橋剤とが添加されてなる化学增幅型ネガ型レジストが開発されている。しかしながら、これらの化学增幅型ネガ型レジストは、例えば工程上の理由により、放射線を照射してから、その後に行われる加熱処理（以下「PEB処理」ともいう。）を行うまでの間の時間を変えたり、あるいはPEB処理の加熱温度を変えることによって、得られるパターンの寸法が著しく変化するという問題が指摘されている。更に、これらの化学增幅型ネガ型レジストは、

加熱処理を行うことにより変色するため、液晶カラーフィルターの保護膜やマイクロレンズ等の光学材料に使用することができないという欠点がある。

【0006】一方近年、急速に発展してきたLCDにおいて、LCDの中でもとりわけ1画素ごとにTFTを組み込んだアクティブラチクス型LCD（以下、「AM-LCD」という）は、その応答速度の早さからブラウン管に代わる次世代表示デバイスの本命とみなされており、表示画面の大面積化が望まれている。このようなAM-LCDのTFT回路の形成にも、ICの場合と同様にレジストが用いられている。

【0007】さらにLCDを製造する際には、従来熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されている層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜などの永久膜を、レジストと同様の組成物で形成しようとする試みが行われている。

【0008】このようなLCDの永久膜には、高解像性、耐熱性、耐薬品性、透明性、絶縁性などが要求されるが、上記のような従来のネガ型レジストでは、耐薬品性、基板との密着性、耐熱性、透明性、絶縁性などの点で充分満足のいく永久膜を形成できるものではなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ性水溶液で現像でき、高感度であり、しかも、絶縁性、平坦性、耐熱性、耐溶剤性、透明性等の諸特性とともに、従来これらの特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる新しい感放射線性樹脂組成物を提供することである。

【0010】本発明の他の目的は、IC、LCD用TFT回路などの回路製造用や、LCDの層間絶縁膜、カラーフィルタ保護膜、回路保護膜等で例示される永久膜を形成するためのものであって、耐熱性、基板との密着性、可視光領域における透明性、耐薬品性、絶縁性などに優れた永久膜を与え得る感放射線性樹脂組成物を提供することである。本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、(A)、(a-1)ヘキサフルオロプロピレン、(a-2)不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物および(a-3)上記(a-1)成分および(a-2)成分と共に重合可能な不飽和化合物との含フッ素共重合体、(B)、放射線の照射を受けて酸を発生する酸発生化合物、(C)、架橋性化合物並びに(D)、前記(A)成分、(B)成分および(C)成分を溶解している有機溶媒からなることを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0012】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物について具体的に説明する。

【0013】<(A) 成分> (A) 成分として用いられる重合体は、(a-1) ヘキサフルオロプロピレンと、(a-2) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、(a-3) 上記(a-1) 成分および(a-2) 成分と共に重合可能な不飽和化合物との含フッ素共重合体である。

【0014】かかる重合体を構成する(a-2) 成分の不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物としては、例えばクロトン酸、マレイン酸、3-ブテン酸、4-ペントン酸、イタコン酸などの不飽和モノーまたはジーカルボン酸；(メタ) アクリロイルオキシ酢酸、3-(メタ) アクリロイルオキシプロピオン酸、2-(メタ) アクリロイルオキシプロピオン酸、4-(メタ) アクリロイルオキシブタン酸などのヒドロキシ脂肪酸の(メタ) アクリレート；4-(メタ) アクリロイルオキシ安息香酸、3-(メタ) アクリロイルオキシ安息香酸、2-(メタ) アクリロイルオキシ安息香酸、4-(メタ) アクリロイルオキシフタル酸、3-(メタ) アクリロイルオキシフタル酸、4-(メタ) アクリロイルオキシソフタル酸、5-(メタ) アクリロイルオキシソフタル酸、2-(メタ) アクリロイルオキシテレフタル酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸の(メタ) アクリレート；コハク酸モノ(2-(メタ) アクリロイルオキシ)エチル、フタル酸モノ(2-(メタ) アクリロイルオキシ)エチル、イソフタル酸モノ(2-(メタ) アクリロイルオキシ)エチル、テレフタル酸モノ(2-(メタ) アクリロイルオキシ)エチル、テトラヒドロフタル酸モノ(2-(メタ) アクリロイルオキシ)エチル、テトラヒドロテレフタル酸モノ(2-(メタ) アクリロイルオキシ)エチルなどジカルボン酸のモノ(メタ) アクリロイルオキシエチルエステル；イタコン酸のモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノ-i-ブロピル、モノブチル、モノ-sec-ブチル、モノ-t-butylなどの不飽和カルボン酸の、カルボキシル基を有するモノアルキルエステル；

【0015】無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水ムコン酸、3-ビニルフタル酸無水物、4-ビニルフタル酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸などの不飽和酸カルボン酸の酸無水物；などが挙げられる。これらのカルボキシル基含有単量体は単独でも2種以上の併用してもよい。

【0016】上記(a-1) 成分および(a-2) 成分と共に重合可能な(a-3) 成分である不飽和化合物としては、例えば2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-

-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシリビニルエーテルなどの水酸基含有ビニルエーテル；2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテルなどの水酸基含有アリルエーテル；アリルアルコール；

【0017】メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブロピルビニルエーテル、イソブロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、n-ヘキシリビニルエーテル、n-オクチルビニルエーテル、n-ドデシルビニルエーテル、2-エチルヘキシリビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルもしくはシクロアルキルビニルエーテル；

【0018】パフルオロ(メチルビニルエーテル)、パフルオロ(エチルビニルエーテル)、パフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パフルオロ(ブチルビニルエーテル)、パフルオロ(イソブチルビニルエーテル)、パフルオロ(プロポキシプロピルビニルエーテル)などのパフルオロ(アルキルビニルエーテル)もしくはパフルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)；あるいは式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}_f$ (R_f はフッ素原子を含むアルキル基もしくはアルコキシアルキル基を示す)で表される(フルオロアルキル)ビニルエーテルもしくは(フルオロアルコキシアルキル)ビニルエーテル；

【0019】フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンなどのフルオロオレフィン；

【0020】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ステアリン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル；

【0021】エチレン、プロピレン、イソブテンなどの α -オレフィン；

【0022】2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パフルオロデシル)エチル(メタ)アクリレートなどのフッ素含有(メタ)アクリル酸エステル；

【0023】メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル

(メタ) アクリレート、2-エトキシエチル(メタ) アクリレート、2-(n-プロポキシ)エチル(メタ) アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル；
【0024】 グリシジル(メタ)アクリレート、 α -エチルグリシジル(メタ)アクリレート、 α -n-ブチルグリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート、 α -エチル-6,7-エポキシヘプチル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート；アリルグリシジルエーテル、2-ビニルシクロヘキセンオキサイド、3-ビニルシクロヘキセンオキサイド、4-ビニルシクロヘキセンオキサイド等のエポキシ基含有不飽和脂肪族化合物；ビニルグリシジルエーテル、2-ビニルベンジルグリシジルエーテル、3-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-2-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-3-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-4-ビニルベンジルグリシジルエーテル、2,3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,6-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2,3,6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、3,4,5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2,4,6-トリグリシジルオキシメチルスチレン等のグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらの単量体は単独でも2種以上併用してもよい。

【0025】かかる共重合可能な単量体のうち、本発明における含フッ素共重合体の収率を高める点から、フッ素原子を含まない単量体としてはアルキルビニルエーテル、シクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸ビニルエステルが好適に使用される。なかでも含フッ素共重合体のフッ素含量を高める点で、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-ブロピルビニルエーテル、イソブロピルビニルエーテル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどの低分子量単量体が特に好ましい。さらにはヘキサフルオロプロピレンとパーカルオロアルキルパーカルオロビニルエーテル、パーカルオロアルコキシアルキルパーカルオロビニルエーテルとを併用することも好適である。また、含フッ素共重合体の高硬度化には、例えばイソブロピルビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、ピバリン酸ビニルなどの分岐状単量体の使用が有効である。

【0026】本発明における含フッ素共重合体を構成する各単量体の比率としては、ヘキサフルオロプロピレン20～70重量%、好ましくは25～55重量%、不飽

和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物1～40重量%、好ましくは10～30重量%、他の共重合可能な単量体10～70重量%である。この場合、ヘキサフルオロプロピレンが53重量%未満となる場合にはフッ素含量を高めるべく、例えば、パーカルオロ(アルキルビニルエーテル)あるいはパーカルオロ(アルコキシアルキルビニルエーテル)のようなヘキサフルオロプロピレン以外の他の含フッ素単量体を共重合することが望ましい。また、含フッ素共重合体における全フッ素含量は、好ましくは40重量%以上、より好ましくは45重量%以上である。不飽和カルボン酸および/または不飽和カルボン酸無水物の構造単位の割合が1重量%未満の場合には、重合体のアルカリ溶解度が低下し、しかも、十分な架橋密度が得難く、感度や残膜率が低下する場合がある。

【0027】含フッ素重合体は、通常、前記(a-1)、(a-2)および(a-3)の特定単量体、または特定単量体と共重合性単量体とを、重合溶媒中でラジカル重合することにより製造される。また、必要に応じて、特定単量体および共重合性単量体の官能基を保護した状態でこれらを重合し、その後、脱保護処理を行ってもよい。

【0028】含フッ素共重合体を製造するために用いられる重合溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ブロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール；テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系非プロトン性極性溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル等のエステル；3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシエチル；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジブロピレングリコールジメチルエーテル等の(ジ)グリコールジアルキルエスチル；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ジ)グリコールモノアルキルエーテル；ブロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート等のグリコールモノアルキルエーテルエ

ステル；シクロヘキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等のケトンを挙げることができる。これらの重合溶媒は単独でまたは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0029】重合溶媒と反応原料との割合は特に限定されないが、通常、反応原料100重量部に対して重合溶媒20~1,000重量部である。

【0030】ラジカル重合のための重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシピバレート、1,1-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物または過酸化水素を挙げることができる。過酸化物を重合開始剤として使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせてレドックス系重合開始剤として使用してもよい。

【0031】含フッ素共重合体は、そのポリスチレン換算数平均分子量が、通常、1,000~200,000、好ましくは2,000~70,000のものである。ポリスチレン換算数平均分子量が1,000未満の含フッ素共重合体を用いる場合には、得られるパターンの形状が不良なものとなったり、パターンの残膜率が低下したり、パターンの耐熱性が低下したりする場合がある。一方、ポリスチレン換算数平均分子量が200,000を超える含フッ素共重合体を用いる場合には、感放射線性樹脂組成物の塗布性が不良となったり、現像性が低下したり、また、得られるパターンの形状が不良となったりする場合がある。

【0032】<(B)成分> (B)成分である放射線の照射を受けて酸を発生する酸発生化合物としては、例えばトリクロロメチル-s-トリアジン類、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等を用いることができる。

【0033】上記トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、例えばトリス(2,4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルービス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-

(3-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4,5-トリメトキシ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオ-β-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-(フラン-2-イル)エテニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0034】上記ジアリールヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム-p-トルエンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセ

テート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム-p-トルエンスルホナート等が挙げられる。

【0035】上記トリアリールスルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム- p -トルエンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルオアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム- p -トルエンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニル- p -トルエンスルホナート等が挙げられる。

【0036】これらの化合物のうち、トリクロロメチル-s-トリアジン類としては、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ- β -スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペロニル-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジンまたは2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン；ジアリールヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナートまたは4-メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート；トリアリルスルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウム

トリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテートまたは4-フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテートをそれぞれ好ましいものとして挙げることができる。

【0037】(B)成分の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、0.001~30重量部、特に、0.01~10重量部であることが好ましい。(B)成分の使用割合が(A)成分100重量部に対して0.001重量部未満の場合には、放射線の照射を受けて発生する酸の量が少ないため、(A)成分の分子の架橋が十分に進まず、現像処理後における残膜率、得られるパターンの耐熱性、耐薬品性、基板との密着性等が低下する場合がある。一方、(B)成分の使用割合が(A)成分100重量部に対して30重量部を超える場合には、当該組成物は、感度の低いものとなりやすい。

【0038】<(C)成分> (C)成分である架橋性化合物は、前記(B)より発生した酸の作用により架橋されうる基(以下「架橋基」という)を少なくとも1つ有する化合物である。この架橋基としては、アミノ基、アルコキシアルキル基、エポキシ基が好ましい基として挙げられ、アルコキシアルキル基としては、アルコキシメチル基がさらに好ましい。アミノ基または/およびアルコキシアルキル基を少なくとも1つ含有する化合物の具体例としては、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂、尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂等を挙げることができる。

【0039】上記アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂およびアルコキシメチル化尿素樹脂は、それぞれメチロール化メラミン樹脂、メチロール化ベンゾグアナミン樹脂、メチロール化グリコールウリル樹脂およびメチロール化尿素樹脂のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基、*t*-ブトキシメチル基等を挙げることができる。

【0040】これらの樹脂のうち、アルコキシメチル化メラミン樹脂およびアルコキシメチル化ベンゾグアニン樹脂が好ましい架橋性化合物として挙げられる。また、市販品としては、サイメル300、同301、同303、同370、同325、同327、同701、同266、同267、同238、同1141、同272、同202、同1156、同1158、同1123、同11

70、同1174、同UFR65、同300（以上、三井サイアナミッド（株）製）、ニカラックMx-750、同Mx-032、同Mx-706、同Mx-708、同Mx-40、同Mx-31、同Ms-11、同Mw-30（以上、三和ケミカル（株）製）等の商品名で市販されているものを好ましく使用することができる。

【0041】エポキシ基を少なくとも1つ含有する化合物は、エポキシ基を分子内に2個以上含有する化合物が好ましく、その具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリジルエーテル等を挙げることができる。

【0042】これらの市販品を示せば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、エピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（以上、油化シェルエポキシ（株）製）等を、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、エピコート807（油化シェルエポキシ（株）製）等を、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、エピコート152、同154（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、EPPN201、同202（以上、日本化薬（株）製）等を、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、EOCN-102、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1025、EOCN-1027（以上、日本化薬（株）製）、エピコート180S75（油化シェルエポキシ（株）製）等を、環式脂肪族エポキシ樹脂としては、CY175、CY177、CY179（以上、CIBA-GEIGY A.G製）、ERL-4234、ERL-4299、ERL-4221、ERL-4206（以上、U.C.C社製）、ショーダイン509（昭和電工（株）製）、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184（以上、CIBA-GEIGY A.G製）、エピクロン200、同400（以上、大日本インキ工業（株）製）、エピコート871、同872（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、ED-5661、ED-5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）等を、脂肪族ポリグリジルエーテルとしては、エポライト100MF（共栄社油脂化学工業（株）製）、エピオールTMP（日本油脂（株）製）等を挙げることができる。

【0043】これらのうち好ましいものとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

【0044】以上例示した化合物の大部分は高分子量体であるが、この化合物の分子量は、特に制限されるものではなく、例えばビスフェノールAまたはビスフェノールFのグリジルエーテル等の低分子量体等を使用する

こともできる。これらの架橋性化合物は、単独でまたは2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0045】(C)成分の使用割合は、(A)成分100重量部に対して1~100重量部、特に5~50重量部であることが好ましい。(C)成分の使用割合が(A)成分100重量部に対して1重量部未満の場合には、系の架橋が不十分となるため、パターンを形成すること自体が困難となる場合がある。一方、(C)成分の使用割合が(A)成分100重量部に対して100重量部を超える場合には、当該組成物全体のアルカリ溶解性が過大となって、現像処理後における残膜率が低下する方向となる。

【0046】<(D)成分>上記組成物溶液を調製するための溶剤としては、前述の含フッ素共重合体を製造するために用いられる重合溶媒として例示したものと同様のものを用いることができる。さらに、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カブリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、アーブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

【0047】<その他の成分>本発明の感放射線性樹脂組成物には、増感剤が含有されていてもよい。増感剤としては、例えば3-位および/または7-位に置換基を有するクマリン類、フラボン類、ジベンザルアセトン類、ジベンザルシクロヘキサン類、カルコン類、キサンテン類、チオキサンテン類、ポルフィリン類、フタロシアニン類、アクリジン類、アントラセン類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類等を用いることができる。増感剤の使用割合は、(A)成分100重量部に対して、30重量部以下、好ましくは0.1~20重量部以下である。

【0048】また、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、塗布性の改善（例えばストリエーションの防止）や現像性の改良を行うために、界面活性剤を添加することができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジアルキルエステルの如きノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、同EF303、同EF

352(以上、新秋田化成(株)製)、メガファックF171、同F172、同F173(以上、大日本インキ工業(株)製)、フロラードFC430、同FC431(以上、住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、SC-102、SC-103、SC-104、SC-105、SC-106(以上、旭硝子(株)製)等の商品名で市販されている弗素系界面活性剤;オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、アクリル酸系またはメタクリル酸系(共)重合体ポリフローN-0.57、95(共栄油脂化学工業(株)製)等の商品名で市販されているその他の界面活性剤を用いることができる。

【0049】これらの界面活性剤の使用割合は、組成物中における固形分100重量部に対して、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。

【0050】また、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、基板との密着性を改良するために、シランカップリング剤等の接着助剤を添加することができ、また耐熱性を改良することを目的として多価アクリレート等の不飽和化合物などを添加することもできる。更に、本発明の感放射線性樹脂組成物においては、必要に応じて、帯電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤、顔料、熱酸発生剤等を添加することもできる。

【0051】<パターンの形成>本発明の感放射線性樹脂組成物を用いることにより、例えば次のようにしてパターンを形成することができる。先ず、感放射線性樹脂組成物を、例えばその固形分の濃度が5~60重量%となるよう溶剤に溶解し、これを孔径0.2~10μm程度のフィルターで濾過することにより組成物溶液を調製する。そして、この組成物溶液をシリコンウェハー等の基板の表面に塗布し、プリベークを行うことにより溶剤を除去して感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成する。次いで、形成された塗膜に対して放射線照射処理を行った後、PEB処理を行う。その後、現像処理を行って放射線未照射部分を除去することによりパターンが形成される。

【0052】組成物溶液を基板に塗布する方法としては、回転塗布法、流し塗布法、ロール塗布法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件は、例えば加熱温度が50~150°C、加熱時間が30秒間~600秒間である。放射線照射処理に使用される放射線としては、波長365nmのi線、436nmのg線等の紫外線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線が挙げられる。

【0053】現像処理に用いられる現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミ

ン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5.4.0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4.3.0)-5-ノナン等が溶解されてなるアルカリ水溶液を用いることができる。また、このアルカリ水溶液に、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤が適量添加されてなるものを使用することができる。現像処理時間は、例えば10~300秒間であり、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、搖動浸漬法等を利用することができる。

【0054】現像処理後に、流水洗浄によるリソ冲洗を行い、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾し、必要に応じて例えば紫外線を該薄膜の表面に照射した後、ホットプレート、オーブン等の加熱装置によりポストベークを行う。ポストベークの条件は、通常、例えば150~250°Cの温度で3分~2時間でよい。このようにして硬化したパターン状薄膜が基板の上に形成される。こうして得られるパターン状薄膜の比誘電率は3以下、好ましくは2.8以下である。また、該パターン状薄膜は、高解像度、低誘電率であって、絶縁性、平坦度、耐熱性、透明度、硬度等の物性に優れる。したがって、電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜等に有用であり、特に液晶表示素子、集積回路素子および固体撮像素子の層間絶縁膜に有用である。

【0055】

【実施例】以下、本発明の感放射線性樹脂組成物の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、以下において、重合体のポリスチレン換算数平均分子量は、昭和電工(株)製のGPCクロマトグラフSYSTEN-21を用い、キャリア溶媒をテトラヒドロフラン(THF)とし、流速1ml/minで40°C条件下にて測定した。

【0056】[含フッ素共重合体の合成例]

合成例1

内容積0.5Lの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル270g、エチルビニルエーテル(EVE)34.2g、クロトン酸(CA)27.2gおよび過酸化ラウロイル5.4gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50°Cまで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いでヘキサフルオロプロピレン(HFP)119gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が70°Cに達した時点での圧力は7.6kgf/cm²を示した。その後、70°Cで12時間攪拌下に反応を継続し、圧力が6.3kgf/cm²に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未

反応モノマーを放出しオートクレーブを開放、固体分濃度19.6重量%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を水に投入しポリマーを析出させた後、n-ヘキサンにて再沈精製し、50°Cにて真空乾燥を行い80gの含フッ素共重合体を得た（以下、この樹脂を「樹脂（1）」と称する）。得られた樹脂（1）を昭和電工（株）製のGPCクロマトグラフSYSTEM-21でポリスチレン換算数平均分子量を測定したところ、8,400であった。

【0057】合成例2

内容積0.5Lの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル270g、エチルビニルエーテル（EVE）28.3g、クロトン酸（CA）33.8gおよび過酸化ラウロイル5.4gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50°Cまで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いでヘキサフルオロプロピレン（HFP）118gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が70°Cに達した時点での圧力は7.8kgf/cm²を示した。その後、70°Cで12時間攪拌下に反応を継続し、圧力が6.9kgf/cm²に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出しオートクレーブを開放、固体分濃度18.0%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を水に投入しポリマーを析出させた後、n-ヘキサンにて再沈精製し、50°Cにて真空乾燥を行い80gの含フッ素共重合体を得た（以下、この樹脂を「樹脂（2）」と称する）。得られた樹脂（2）を昭和電工（株）製のGPCクロマトグラフSYSTEM-21でポリスチレン換算数平均分子量を測定したところ、3,900であった。

【0058】合成例3

内容積0.5Lの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル270g、エチルビニルエーテル（EVE）22.5g、クロトン酸（CA）40.3gおよび過酸化ラウロイル5.4gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50°Cまで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いでヘキサフルオロプロピレン（HFP）117gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が70°Cに達した時点での圧力は8.3kgf/cm²を示した。その後、70°Cで12時間攪拌下に反応を継続し、圧力が7.1kgf/cm²に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出しオートクレーブを開放、固体分濃度16.8%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を水に投入しポリマーを析出させた後、n-ヘキサンにて再沈精製し、50°Cにて真空乾燥を行い80gの含フッ素共重合体を得た（以下、この樹脂を「樹脂（3）」と称する）。得られた樹脂（3）を昭和電工

（株）製のGPCクロマトグラフSYSTEM-2でポリスチレン換算数平均分子量を測定したところ、2,800であった。

【0059】合成例4

内容積0.5Lの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、酢酸エチル270g、エチルビニルエーテル（EVE）16.3g、クロトン酸（CA）32.5g、ヒドロキシブチルビニルエーテル（HBVE）17.6g、および過酸化ラウロイル5.4gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50°Cまで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いでヘキサフルオロプロピレン（HFP）114gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が70°Cに達した時点での圧力は8.2kgf/cm²を示した。その後、70°Cで12時間攪拌下に反応を継続し、圧力が7.3kgf/cm²に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出しオートクレーブを開放、固体分濃度19.0%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を水に投入しポリマーを析出させた後、n-ヘキサンにて再沈精製し、50°Cにて真空乾燥を行い80gの含フッ素共重合体を得た（以下、この樹脂を「樹脂（4）」と称する）。得られた樹脂（4）を昭和電工（株）製のGPCクロマトグラフSYSTEM-21でポリスチレン換算数平均分子量を測定したところ、4,500であった。

【0060】合成例5

内容積0.5Lの電磁攪拌機付きステンレス製オートクレーブを窒素ガスで十分置換した後、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（EDM）270g、エチルビニルエーテル（EVE）22.3g、クロトン酸（CA）26.6g、グリシジルビニルエーテル（GVE）15.5g、および過酸化ラウロイル5.4gを仕込み、ドライアイス-メタノールで-50°Cまで冷却した後、再度窒素ガスで系内の酸素を除去した。次いでヘキサフルオロプロピレン（HFP）116gを仕込み、昇温を開始した。オートクレーブ内の温度が70°Cに達した時点での圧力は8.8kgf/cm²を示した。その後、70°Cで12時間攪拌下に反応を継続し、圧力が8.3kgf/cm²に低下した時点でオートクレーブを水冷し、反応を停止させた。室温に達した後、未反応モノマーを放出しオートクレーブを開放、固体分濃度21.1%のポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液を水に投入しポリマーを析出させた後、n-ヘキサンにて再沈精製し、50°Cにて真空乾燥を行い80gの含フッ素共重合体を得た（以下、この樹脂を「樹脂（5）」と称する）。得られた樹脂（5）を昭和電工（株）製のGPCクロマトグラフSYSTEM-21でポリスチレン換算数平均分子量を測定したところ、1,800であった。

【0061】【実施例】

実施例1

(A) 成分として、樹脂(1)を100重量部と、
 (B) 成分として2-ビペロニルービス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン5重量部と、(C) 成分としてヘキサメトキシメチロールメラミン樹脂である「サイメル300」20重量部とを全体の固形分濃度が40%になるようにジエチレングリコールエチルメチルエーテルに溶解させた後、孔径0.2μmのメンブランフィルターで濾過し、本発明の組成物溶液を調製した。
 【0062】<塗膜の形成>シリコン基板上にスピナードを用いて、組成物溶液1を塗布した後、110°Cで2分間ホットプレート上でプリベークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。

【0063】<放射線照射処理、および現像処理>得られた塗膜に、NSR1505i6A縮小投影露光機(株)ニコン製、NA=0.45, λ=365nmにより最適焦点深度で放射線照射処理を行った後、ホットプレート上で110°Cで2分間PEB処理を行った。次いで、0.5重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、25°Cで1分間現像処理を行い、水で洗浄して乾燥することにより、パターンを形成した。

【0064】<ポストベーク>このパターンが形成されたシリコン基板をホットプレート上で200°Cで1時間加熱することにより、パターンのポストベークを行い、パターン状薄膜を形成したシリコン基板を得た。

【0065】<誘電率の測定>室温、1MHzの条件下測定した。結果を表1に示す。

【0066】<放射線感応性の評価>紫外線照射時に照射時間を変えて、PEB処理および現像を行い、5.0μm×5.0μm以下の大きさの解像度で、しかもその時の感度が30mJ/cm²以下でパターニングが可能な放射線感応性を○とし、50mJ/cm²以下でパターニングが可能な放射線感応性を△とし、上記解像度および50mJ/cm²以下の感度のいずれか、または両者がこの基準に達しない放射線感応性を×とした。結果を表1に示す。

【0067】<耐熱寸法安定性の評価>パターン状薄膜を形成したシリコン基板を200°Cのオーブンを用いて1時間加熱した後、パターン状薄膜の膜厚変化を測定した。加熱後の膜厚が、加熱前の膜厚の95%を超える場合を○、90~95%の範囲にある場合を△、90%未満の場合を×とした。結果を表1に示す。

【0068】<透明性の評価>シリコン基板の代わりにガラス基板「コーニング7059(コーニング社製)」を用いた以外は上記と同様にしてパターン状薄膜を形成したガラス基板を得た。次いで、得られたガラス基板の透過率を分光光度計「150-20型ダブルビーム(日立製作所製)」を用いて400~800nmの波長で測定した。このとき最低透過率が95%を超える場合を○、90~95%の範囲にある場合を△、90%未満の場合を×とした。結果を表1に示す。

【0069】<耐溶剤性の評価>パターン状薄膜を形成したガラス基板を70°Cのジメチルスルフォキシド中に15分間浸せきし、膜厚変化を測定し、10%以下の膜厚変化を○、10%以上の膜厚変化を△、膨潤が大きく、基板から剥がれてしまう状態を×とした。結果を表1に示す。

【0070】実施例2~5

表1に記載した樹脂2~5を用いた以外は実施例1と同様にして評価を行った。結果については表1にまとめた。

【0071】

【表1】

	樹脂	誘電率	放射線感応性	耐熱寸法安定性	透明性	耐溶剤性
実施例1	1	2.61	○	○	◎	○
実施例2	2	2.65	◎	○	◎	○
実施例3	3	2.73	◎	○	○	○
実施例4	4	2.75	◎	○	◎	○
実施例5	5	2.85	◎	○	◎	○

【0072】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、アルカリ性水溶液で現像でき、高解像度、高感度であり、しかも、耐熱性、耐溶剤性、透明性等の諸特性とともに、

従来これらの特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる。